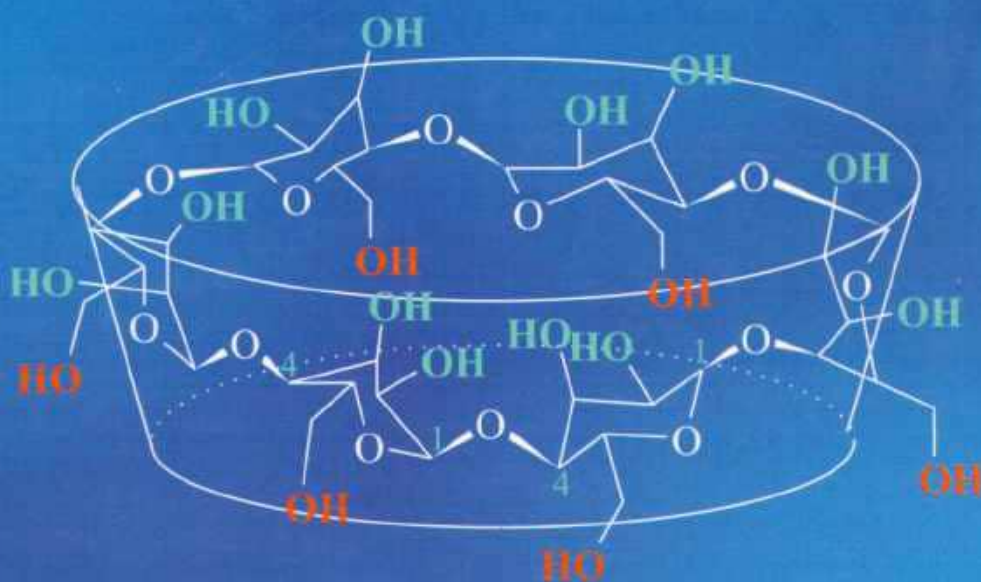


Є.Є.Біла, М.Д.Обушак

# ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Частина 3

Гетерофункціональні сполуки



Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України  
Львівський національний університет імені Івана Франка

**Є. Є. Біла, М. Д. Обушак**

# **ОРГАНІЧНА ХІМІЯ**

Частина 3

**ГЕТЕРОФУНКЦІОНАЛЬНІ СПОЛУКИ**

*Рекомендовано  
Міністерством освіти і науки України*

Львів  
2011

УДК 547 (075.8)  
ББК Г 236 я 73-1  
Б 61

**Рецензенти:**

д-р хім. наук, проф. *С. Д. Ісаєв*  
(Національний університет "Кисво-Могілянська академія");  
д-р хім. наук, проф. *А. Д. Орлов*  
(Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна);  
д-р біол. наук, канд. хім. наук, проф. *М. В. Гончар*  
(Інститут біології клітини НАН України)

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України  
як навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей  
вищих навчальних закладів  
Лист № 1/11–7426 від 06.08.2010 р.*

**Біла Є. Є.**

Б 61      Органічна хімія. Ч. 3 : Гетерофункціональні органічні сполуки : навч. посібн. – Львів : Львівський національний університет імені Івана Франка, 2011. – 202 с.

ISBN 978-966-613-848-7

ISBN 978-966-613-849-4.

Викладено курс органічної хімії гетерофункціональних сполук. Розглядаються основні класи цих сполук – гідрокси- та оксокислоти, вуглеводи та амінокислоти. Наведено правила сучасної номенклатури біоорганічних сполук. Розглянуто основні методи одержання, хімічні перетворення та використання гетерофункціональних сполук. Значна увага приділена механізмам реакцій, впливу різних чинників на їх перебіг, стереохімії продуктів реакції та стереохімії процесів. Матеріал підбрано із врахуванням найважливіших досягнень органічної хімії за останні роки.

Для студентів та викладачів хімічних і біологічних факультетів.

УДК 547 (075.8)  
ББК Г 236 я 73-1

ISBN 978-966-613-848-7  
ISBN 978-966-613-849-4

© Біла Є.Є., Обушак М.Д., 2011  
© Львівський національний університет  
імені Івана Франка, 2011

Ціле – це дещо більше, ніж сума частин.  
Арістотель

## ВСТУП

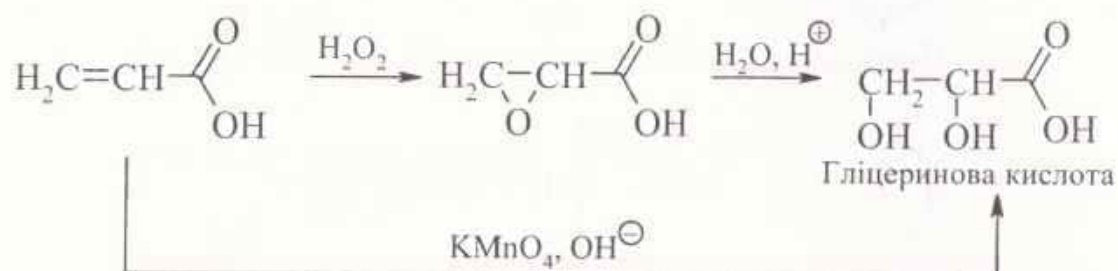
Скільки комбінацій можна скласти, об'єднуючи основні елементи, що входять до складу органічних сполук, – карбон, кисень, нітроген, сульфур, фосфор, гідроген – у молекули? Чи всі вони здатні виконувати функції, притаманні живим системам? І де та тонка грань, яка відділяє "живі" молекули від "неживих"? Ще й сьогодні, переступивши межу ХХІ ст., ми шукаємо відповіді на ці запитання.

Напевно, одна з характерних властивостей органічних молекул, що функціонують у живих системах – це їхня хіральність (несумісність молекул з їхнім дзеркальним відображенням). Лише L-амінокислоти входять до складу білків, і лише D-нуклеотиди містяться в нуклеїнових кислотах. І це незважаючи на те, що енергія обох енантіомерних молекул однакова і їхнє утворення має однакову ймовірність в ахіральному середовищі. Проте лише один з енантіомерів трапляється в природі, і енантіомери, характерні для життєвих процесів, однакові в людей, тварин, рослин, мікроорганізмів.

Суть цього явища – одна з найбільших загадок природи. Ця проблема інтригує всіх, хто досліджував питання виникнення життя на молекулярному рівні. Фактом є те, що хіральність тісно пов'язана з життям. Висока симетрія холодна і мертва. М. Полянй зазначав, що ідеально впорядковане середовище є непридатним для людського життя, а Є.С. Федоров і Д. Бернал уважають, що "кристалізація – це смерть". Л. Пастер також схилився до думки, що життя є наслідком дисиметрії Всесвіту. А отже, дисиметрія та асиметрія є фундаментальними характеристиками живої матерії.

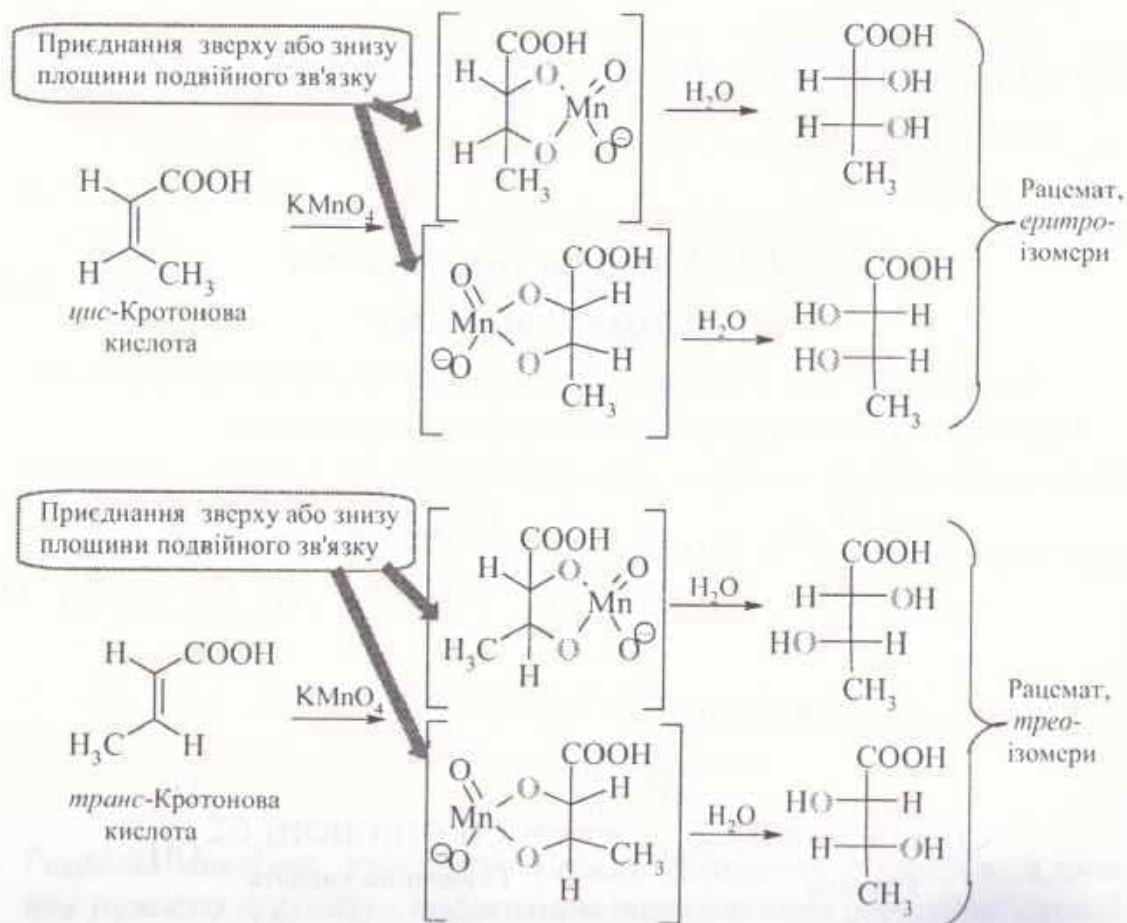
Елементи асиметрії характерні для органічних сполук, що беруть участь у біологічних процесах. Це молекули амінокислот, які утворюють білки; молекули вуглеводів, які забезпечують біохімічні реакції енергією, входять до складу

3. Окиснення ненасичених кислот за М. Прилежаєвим або за Є. Вагнером:

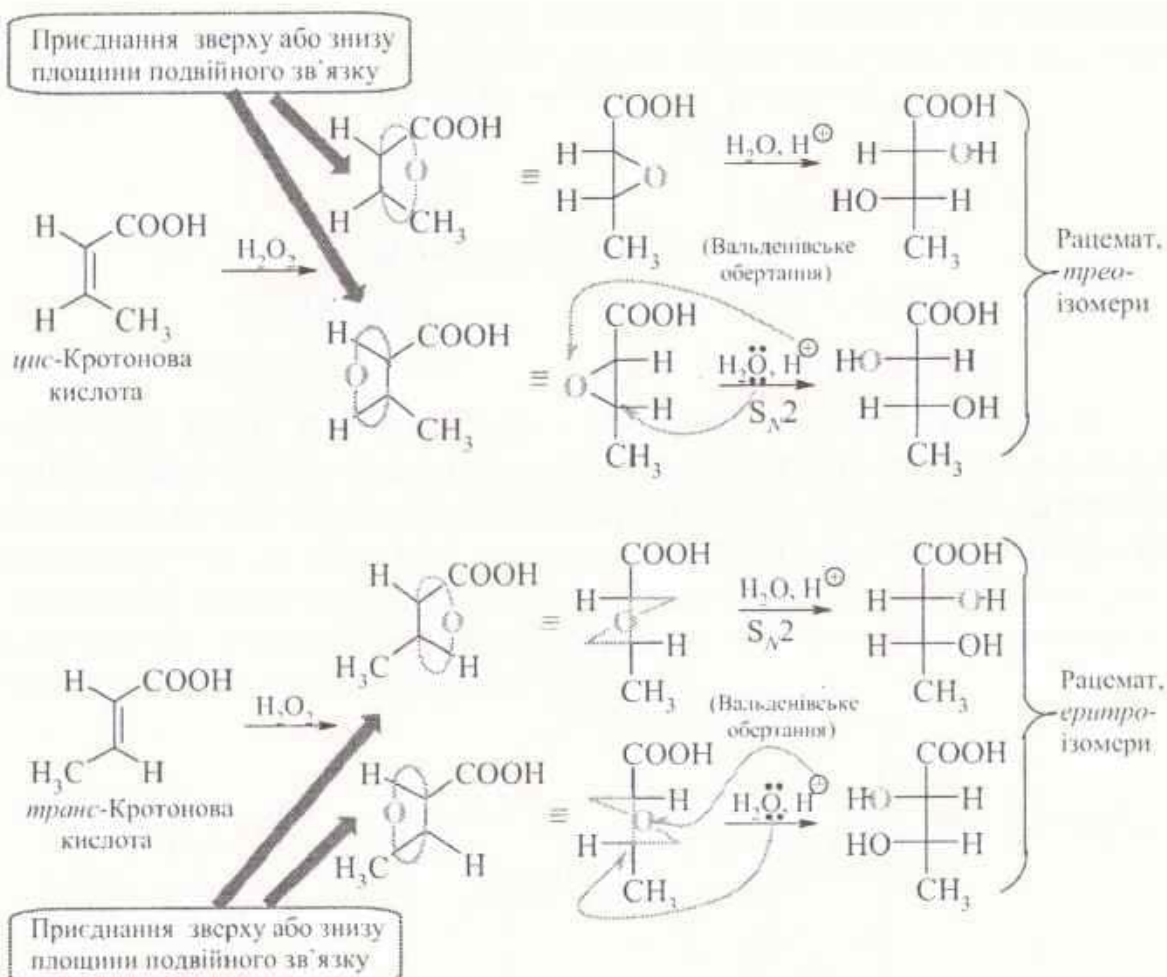


## 11.5. Стереохімія окиснення ненасичених кислот

Окиснення за Вагнером (цис-приєднання) – якісна реакція на алкени. Алкен окиснюють водним розчином перманганату калію на холоді. Ця реакція відбувається через утворення естерних інтермедіатів, тому виникають винятково продукти цис-приєднання:



Окиснення за Прилежаєвим відбувається з утворенням епоксидного кільця. Розкриття цього кільця під дією нуклеофільних реагентів відбувається з тильного боку й утворюються продукти *транс*-приєднання:



## 11.6. Хімічні властивості гідроксикислот

### 11.6.1. Загальні властивості

Гідроксикислоти є водночас і спиртами, і кислотами, тому для них характерні реакції цих обох функціональних груп. Якщо групи HO- і HOOC- віддалені одна від одної, то вони не впливають одна

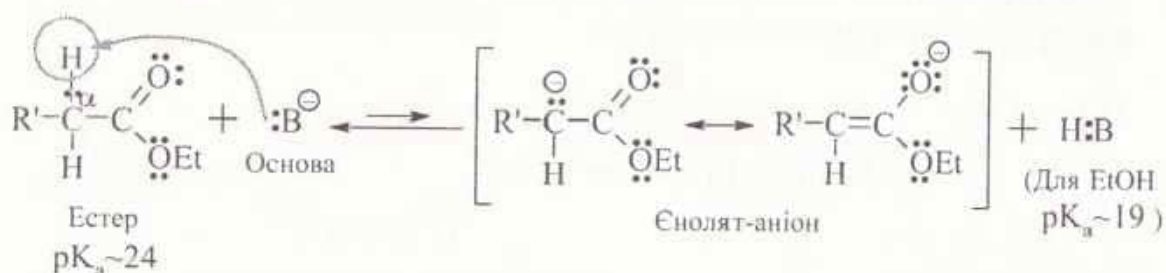
### 12.3. Механізм естерної конденсації

Постає запитання: як і чому відбувається конденсація Кляйзена? Катализатором естерної конденсації є алкогольнатрію:

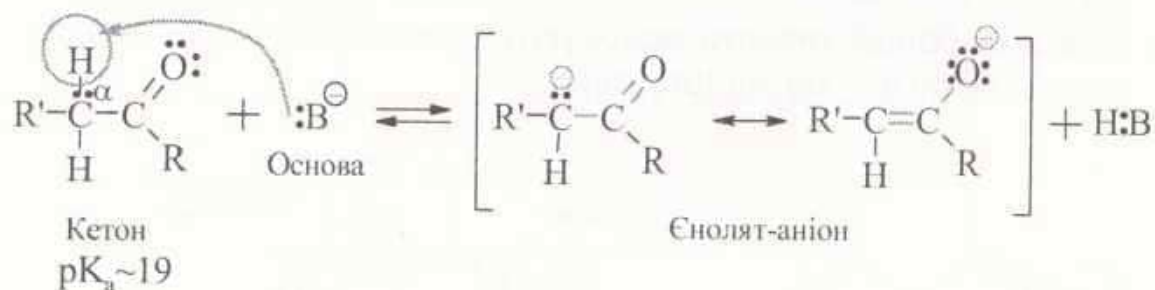


(Без спирту, лише з металевим натрієм, утворюються ацилоїни).

Необхідною умовою конденсації є утворення на першій стадії енолят-аніона:

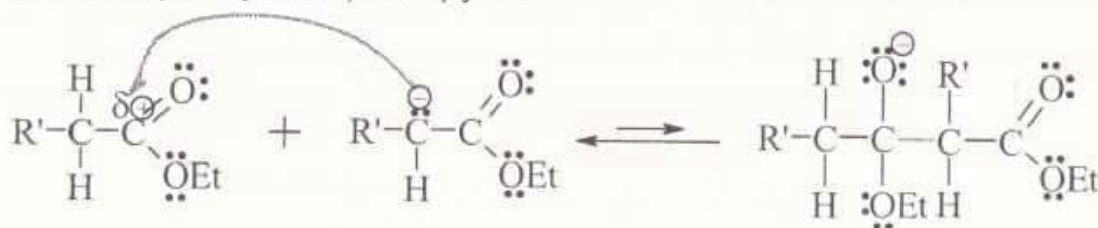


Ця стадія реакції є аналогічною до каталізованої основами конденсації кетонів:



Однак відомо, що кислотність естерів є значно нижчою (на п'ять порядків) від кислотності альдегідів та кетонів. Отож, основою  $\text{:B}^-$  є алкогольнат-іон  $\text{RO}^-$ , а  $pK_a(\text{ROH}) \sim 19$ . Тому перша стадія – енолізація естеру – є не просто оборотною, на цій стадії рівновага реакції сильно зміщена вліво.

На другій стадії відбувається нуклеофільна атака енолят-іона на атом карбону естерної групи:



## 13. ВУГЛЕВОДИ

### 13.1. Бугова і функції вуглеводів у організмі

Вуглеводи належать до найпоширеніших у природі органічних речовин. Без вуглеводів неможливо уявити собі життя: вони є компонентами клітин усіх організмів (бактерій, рослин, тварин, людей). Це речовини з молекулярними масами від 100–200 Д до гігантських молекул з молекулярними масами близько  $10^6$  Д.

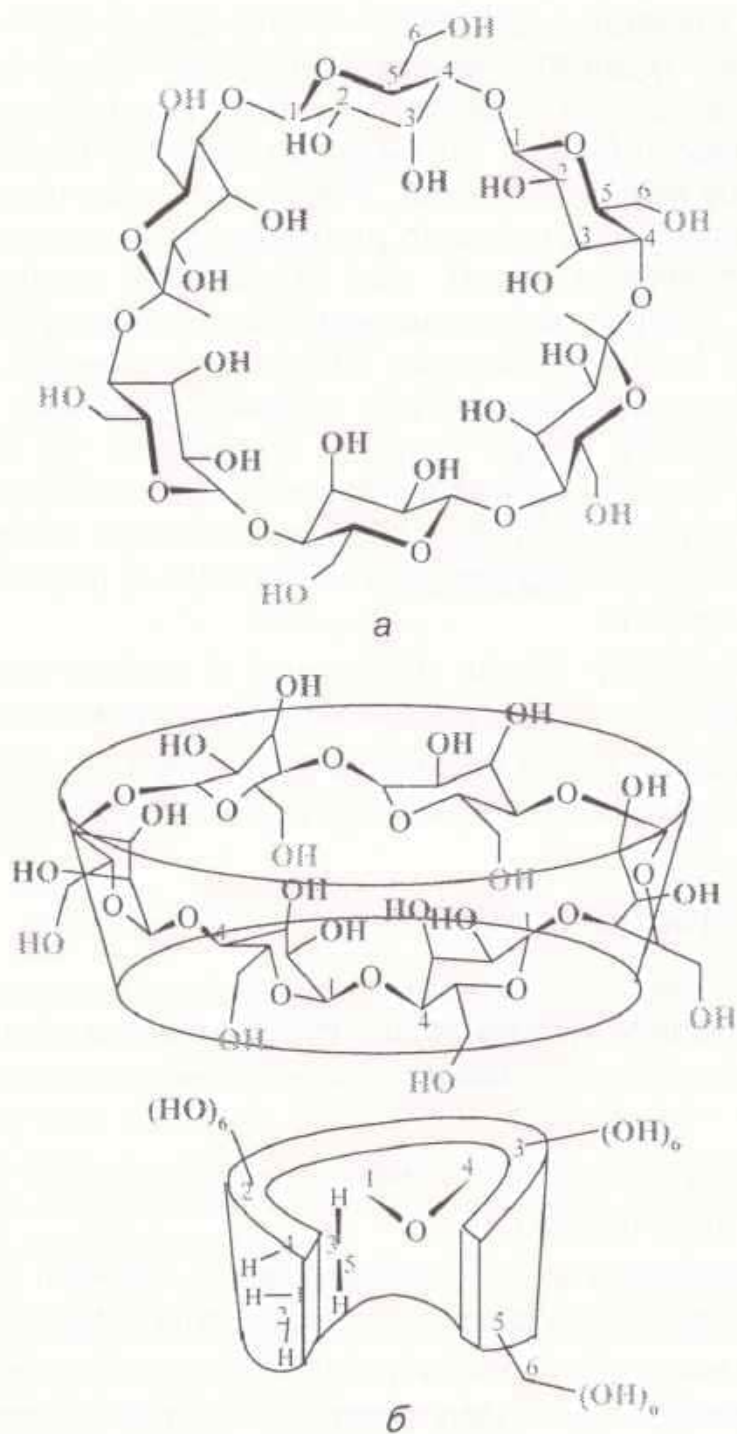
Зазначимо, що вуглеводи або цукри, чи карбогідрати, у більшості людей асоціюються з одним із чотирьох важливих компонентів їжі. Проте функції вуглеводів в організмах найрізноманітніші.

- Це джерело й акумулятор енергії в організмі. Розклад 1 моля глюкози у циклі дихання супроводжується енергетичним ефектом 2872 кДж/моль, а бродіння – 166 кДж/моль:



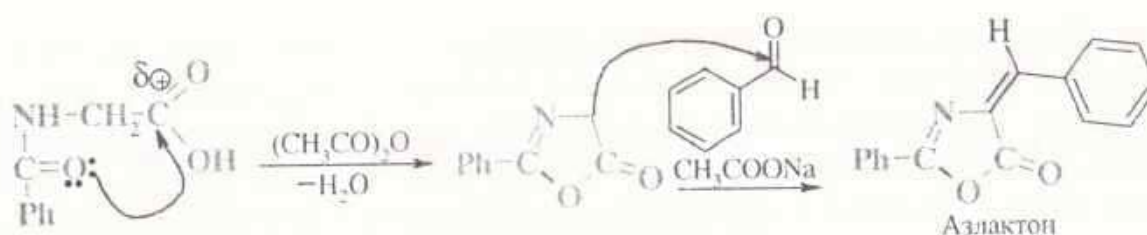
Значна частина утвореної енергії перетворюється в хімічну форму, яка запасається в молекулах аденозинтрифосфату (АТФ), а потім використовується в процесах життєдіяльності.

- Це скелетні функції в рослинах і деяких вищих організмах. Вони є компонентами крові – оболонками червоних кров'яних тілець; це рецептори молекул на поверхні клітин; це клітинні стінки рослин і бактерій.
- D-Рибоза і D-дезоксирибоза – головні компоненти нуклеїнових кислот.
- Вуглеводи є антигенними детермінантами природних біополімерів.
- Вуглеводи входять до складу багатьох антибіотиків.



Будова циклодекстринів:  
а – хімічна структура, б – просторова форма

У природі ці сполуки виконують різні функції. Зокрема, Ф. Крамер (Cramer F.) 1954 р. довів, що циклодекстрини можуть утворювати комплекси включення з широким набором субстратів. Їхню роль як каталізаторів вивчали І. Табуші (Tabushi I.) і Р. Бреслоу (Breslow R.) у 1982 р. Природа взаємодій між циклодекстрином і



### 14.3.2. Синтез

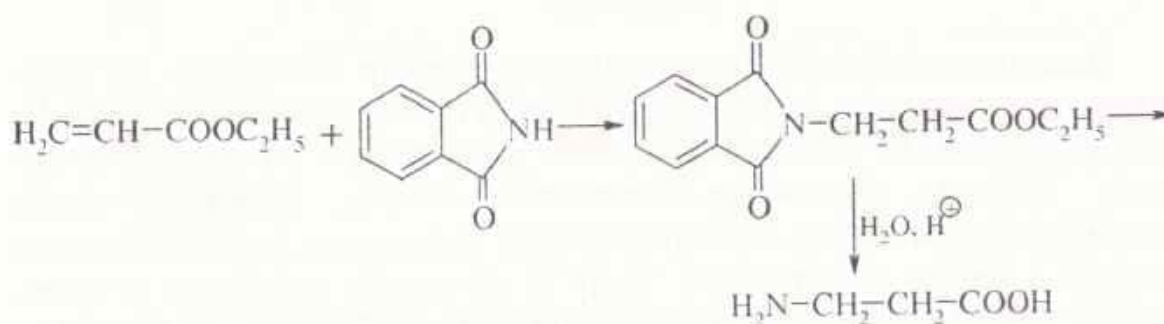
#### $\beta$ -, $\gamma$ -, $\delta$ -, $\epsilon$ - і $\omega$ -амінокарбонових кислот

1. Амінування  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот амоніаком або фталімідом

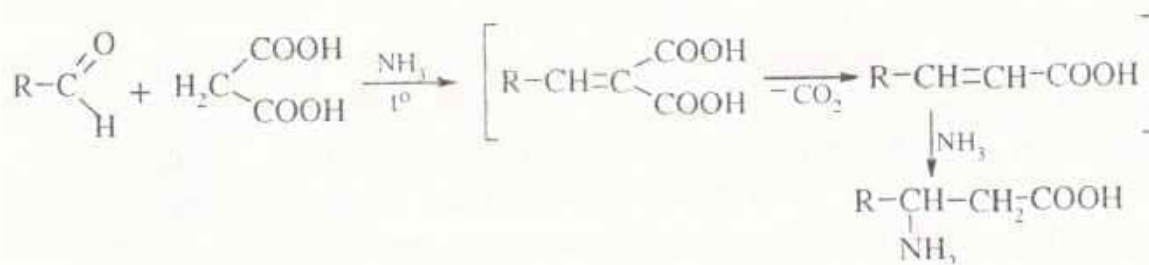
Амінуванням  $\alpha,\beta$ -ненасичених кислот амоніаком або фталімідом одержують  $\beta$ -амінокислоти:



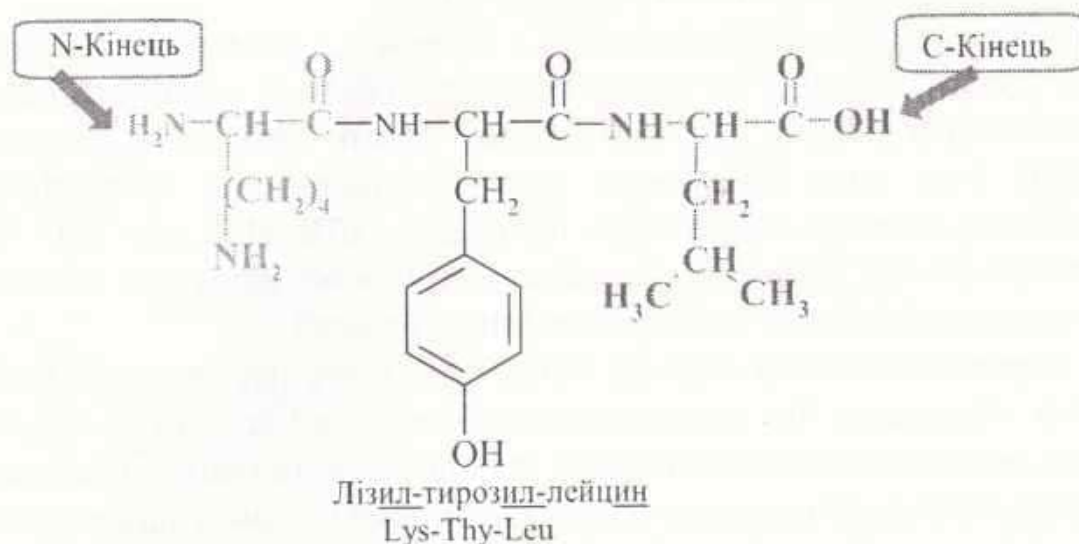
Реакція відбувається як 1,4-приєднання до спряженої системи:



2. Конденсація альдегідів з маленовою кислотою за наявності спиртового розчину амоніаку (метод Родіонова)



амінокислот з *-ин(-in)* або *-ан* на *-ил(-il)*, крім С-кінцевої амінокислоти, для якої зберігають її назву:



Часто для запису пептиду користуються скороченими позначеннями амінокислот: Gly-Val-Phe – гліцил-валіл-фенілаланін. Починають назву завжди з N-кінця.

Пептидні зв'язки – це амідні зв'язки між молекулами  $\alpha$ -амінокислот. Весь поліпептидний ланцюг складається з амідних груп  $C(O)-NH$ , що чергуються з метиноюю групою  $CH$ , яка містить хіральний атом карбону.

### 14.8.2. Склад пептидів і амінокислотна послідовність

Специфіка властивостей пептидів і білків визначена амінокислотною послідовністю. Амінокислотна послідовність утворює **первинну структуру** білків.

**Первинна структура білків** – це послідовність амінокислотних залишків у молекулі пептиду, яка визначає структуру і функції білкових молекул.

## Зміст

Вступ.....	3
<b>11. ГІДРОКСИКИСЛОТИ.....</b>	<b>5</b>
11.1. Класифікація і номенклатура гідроксикислот.....	5
11.2. Стереохімія гідроксикислот.....	6
11.3. Визначення відносної та абсолютної конфігурації.....	11
11.4. Методи одержання гідроксикислот.....	14
11.4.1. Синтез $\alpha$ -гідроксикарбонових кислот.....	14
11.4.2. Методи одержання $\beta$ -гідроксикислот.....	15
11.4.3. Методи одержання $\gamma$ - і $\delta$ -гідроксикислот.....	16
11.4.4. Методи одержання $\omega$ -гідроксикислот.....	17
11.4.5. Методи одержання полігідроксикислот.....	17
11.5. Стереохімія окиснення ненасичених кислот.....	18
11.6. Хімічні властивості гідроксикислот.....	19
11.6.1. Загальні властивості.....	19
11.6.2. Специфічні реакції гідроксикислот.....	21
11.7. Номенклатура та методи одержання лактонів.....	23
11.8. Хімічні властивості лактонів.....	27
11.9. Деякі представники гідроксикарбонових кислот.....	28
<b>12. ОКСОКИСЛОТИ.....</b>	<b>31</b>
12.1. Класифікація і номенклатура.....	31
12.2. Методи одержання оксокислот.....	32
12.3. Механізм естерної конденсації.....	34
12.4. Хімічні властивості $\alpha$ -оксокислот.....	40
12.5. Хімічні властивості $\beta$ -оксокислот.....	41
12.6. Хімічні властивості $\gamma$ - і $\delta$ -оксокислот.....	43
12.7. $\omega$ -Оксокислоти.....	45
12.8. Ацетооцтовий естер.....	46
12.8.1. Таутомерія ацетооцевого естеру.....	46
12.8.2. Реакції ацетооцевого естеру, характерні для кетонної форми.....	49
12.8.3. Реакції енольної форми.....	52
12.9. Натрійацетооцтовий естер.....	53
12.9.1. Принцип жорстких і м'яких кислот і основ Пірсона (ЖМКО).....	54
12.9.2. Реакції натрійацетооцевого естеру як бінуклеофіла.....	56

12.10. Кетонне і кислотне розщеплення ацетооцтового естеру.....	59
12.11. Синтези на основі ацетооцтового естеру.....	62
12.14. Діаніон ацетооцтового естеру.....	65
<b>13. ВУГЛЕВОДИ.....</b>	<b>68</b>
13.1. Будова і функції вуглеводів в організмі.....	68
13.2. Моносахариди.....	70
13.2.1. Номенклатура і будова вуглеводів.....	70
13.2.2. Доказ будови D-глюкози.....	75
13.2.3. Хімічні властивості моносахаридів.....	77
13.3. Ди- і полісахариди.....	105
13.3.1. Класифікація ди- та полісахаридів.....	105
13.3.2. Номенклатура ди- та полісахаридів.....	106
13.3.3. Визначення будови ди- і полісахаридів.....	108
13.4. Відновлювальні дисахариди.....	110
13.5. Невідновлювальні дисахариди.....	113
13.6. Глікозиди ди- та олігосахаридів.....	117
13.7. Полісахариди (глікани).....	118
13.7.1. Гомополісахариди.....	118
13.7.2. Гетерополісахариди.....	125
<b>14. АМІНОКИСЛОТИ. ПЕПТИДИ. БІЛКИ.....</b>	<b>127</b>
14.1. Будова і номенклатура.....	127
14.2. Стереοізомерія амінокислот.....	130
14.3. Методи одержання амінокислот.....	133
14.3.1. Синтез $\alpha$ -амінокарбонних кислот.....	133
14.3.2. Синтез $\beta$ -, $\gamma$ -, $\delta$ -, $\epsilon$ - і $\omega$ -амінокарбонних кислот.....	139
14.4. Методи розділення рацематів на енантіомери.....	140
14.5. Асиметричний синтез $\alpha$ -амінокислот.....	143
14.6. Хімічні властивості амінокислот.....	145
14.6.1. Кислотно-основні властивості. Амфотерність.....	145
14.6.2. Реакції аміногрупи і карбоксильної групи.....	147
14.6.3. Якісні реакції $\alpha$ -амінокислот.....	152
14.6.4. Відношення амінокислот до нагрівання.....	155
14.7. Біологічно важливі реакції $\alpha$ -амінокислот.....	157
14.7.1. Трансамінування.....	158
14.7.2. Альдольне розщеплення.....	160
14.7.3. Декарбоксілювання $\alpha$ -амінокислот.....	162
14.7.4. Елімінування.....	163
14.7.5. Окисне дезамінування.....	164

---

14.7.6. Гідроксилювання.....	165
14.7.7. Трансметилювання за участю метіоніну.....	166
14.7.8. Окиснення тіогруп.....	166
14.7.9. Карбоксилювання.....	167
14.8. Пептиди і білки.....	168
14.8.1. Будова і номенклатура.....	168
14.8.2. Склад пептидів і амінокислотна послідовність.....	169
14.8.3. Методи визначення амінокислотної послідовності пептидів.....	171
14.8.4. Синтез пептидів.....	175
14.8.5. Синтез пептидів на полімерному носії.....	180
14.8.6. Просторова будова білків і пептидів.....	183
<b>Предметний покажчик.....</b>	<b>190</b>
<b>Список літератури.....</b>	<b>198</b>

Навчальне видання

**БІЛА Євгенія Євгенівна  
ОБУШАК Микола Дмитрович**

# **Органічна хімія**

## **Частина 3**

### **Гетерофункціональні сполуки**

*Навчальний посібник*

Редактор *М. Мартиняк*  
Технічний редактор *С. Сенік*  
Комп'ютерне верстання *Н. Буряк, Н. Лобач*  
Обкладинка *В. Рогана*

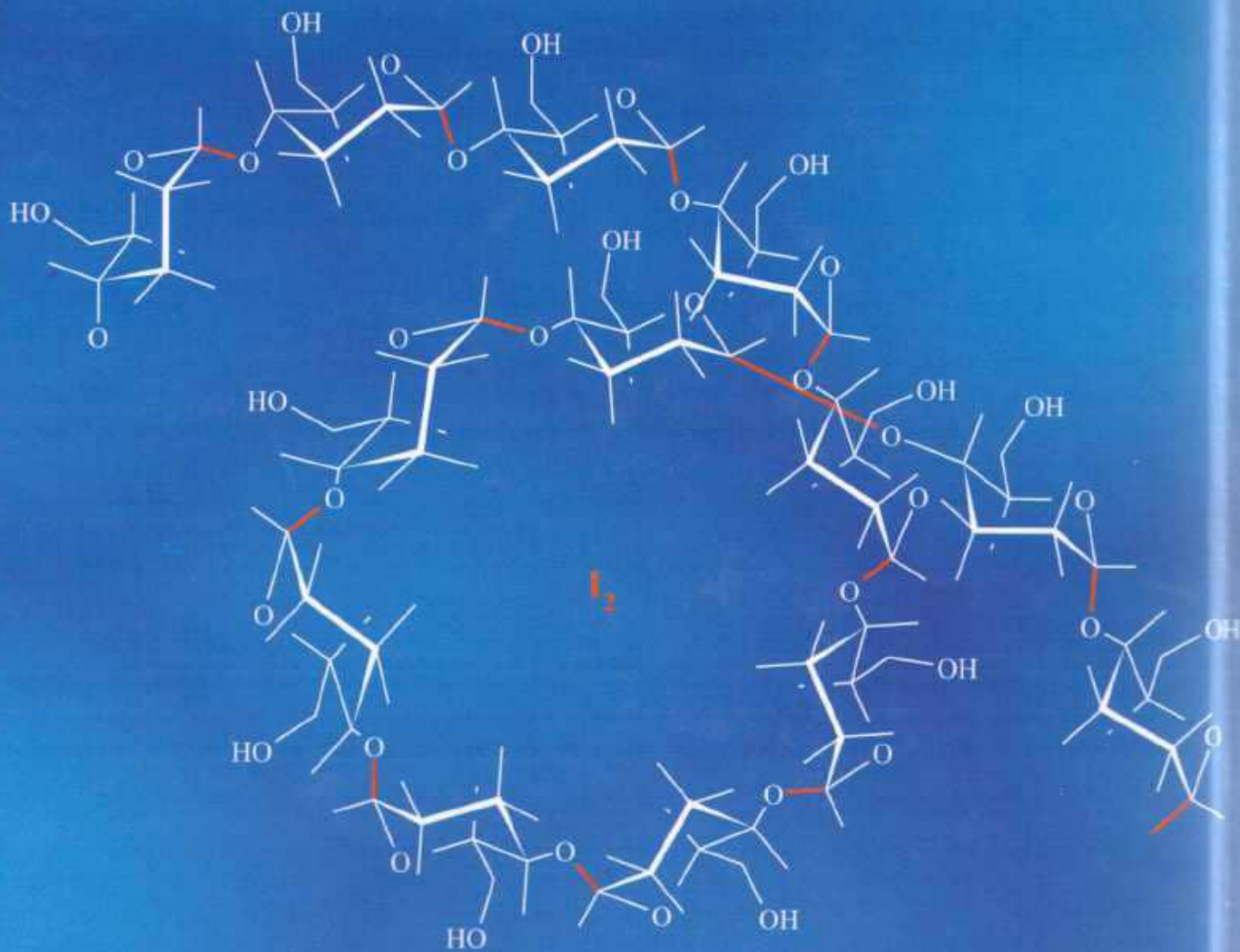
Формат 60×90/16. Умовн. друк. арк. 12,6. Тираж 500 прим. Зам. № КЛ-147

Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи  
до Державного реєстру видавців, виготівників  
і розповсюджувачів видавничої продукції.  
Серія ДК № 3059 від 13.12.2007 р.

Видруковано у книжковій друкарні "Коло"  
вул. Бориславська, 8, м. Дрогобич Львівської обл., 82100

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
до Державного реєстру видавців, виготівників  
і розповсюджувачів видавничої продукції  
Серія ДК № 498 від 20.06.2001 р.



ISBN 978-966-613-849-4



9 789666 138494